

JP6016822

Publication Title:

PRODUCTION OF WATER-ABSORBING RESIN PARTICLE

Abstract:

Abstract of JP6016822

PURPOSE:To obtain water-absorbing resin particles excellent in water-absorbing capacity, gel strength, and water permeability by adding a hydrophilic organic solvent and a sol of an inorganic substance to water-absorbing resin particles with stirring and then drying the mixture. **CONSTITUTION:**A hydrophilic organic solvent (e.g. 1,2-butanediol or diethylene glycol monomethyl ether) and a sol of an inorganic substance (e.g. colloidal silica) are added with stirring to particles of a water-absorbing resin (e.g. partially neutralized cross-linked poly(acrylic acid)). The mixture is dried to obtain the desired particles. Due to the use of the solvent, the sol can be homogeneously added to thereby attain improvements in water-absorbing capacity, gel strength at water absorption, and in water permeability. The particles are suited for use in sanitary goods, etc. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-16822

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 1 月 25 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/20	C E Y B	9268-4F		
A 6 1 F 13/46				
C 0 8 J 3/12	C E Y Z	9268-4F		
3/24	C E Y Z	9268-4F		
		2119-3B	A 4 1 B 13/02	D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-173317

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 6 月 30 日

(71) 出願人 000002440

積水化成成品工業株式会社

奈良県奈良市南京終町 1 丁目 25 番地

(72) 発明者 池田 敏喜

滋賀県大津市瀬田三丁目 25 番 8 号

(72) 発明者 中原 良史

奈良県奈良市三条栄町 5-1-106

(72) 発明者 冬木 忠敬

奈良県天理市上岸田町 602

(72) 発明者 浜 幸男

東京都小金井市梶野町四丁目 3 番 17 号

(72) 発明者 ▲秦▼ 敦子

奈良県生駒郡斑鳩町法隆寺 2 丁目 3 番 15 号

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂粒子の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 吸水性樹脂粒子を攪拌しながら、無機物ゲルおよび親水性有機溶媒を上記吸水性樹脂粒子に添加した後、加熱乾燥する。

【効果】 親水性溶媒を用いることで、無機物ゾルの添加時のダマの発生を回避できて、無機物ゾルの添加による吸水性、ゲル強度、通水性の改善された吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性樹脂粒子を攪拌しながら親水性有機溶媒および無機物ゾルを上記吸水性樹脂粒子に添加して混合物を得た後、上記混合物を乾燥することを特徴とする吸水性樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オムツやナプキン等の衛生用品に好適に使用できる吸水性樹脂粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 上記吸水性樹脂粒子は、自重の数10倍～数100倍の水を吸収できるため、その大きな吸水倍率という特性を利用して、その用途も近年拡大してきているが、このような吸水性樹脂粒子が最も多く使用される分野は、オムツやナプキン等の衛生用品である。

【0003】 上記の衛生用品として要求される性質は、従来より、体液を吸収した後、その表面がサラッとしていて圧力、例えば体重をかけた場合に潰れて吸収した体液が滲み出てきたり洩れたりしないことである。

【0004】 そのため、衛生用品中に使用される吸水性樹脂粒子には、大きな吸水倍率と共に吸水時に大きなゲル強度が求められ、さらに、大きな吸水倍率を確保するため、できるだけ多くの吸水性樹脂粒子が体液の吸収に関与することが望ましいことから、体液が各吸水性樹脂粒子間をできるだけ早く拡散、つまり吸水性樹脂粒子層内に通水することが必要とされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上述したような大きな吸水倍率と大きなゲル強度とは相反する性質であって、吸水倍率を高めるとゲル強度が低下するのが普通であった。一方、通水性についても未だ不十分で、むしろ、体液を吸収した部分のゲルが止水層となって体液の拡散（通水）を妨げることが指摘されている。

【0006】 また、重合反応によって得られた吸水性樹脂粒子の表面近傍を再度弱く架橋させてゲル強度を高めることにより、吸水性樹脂粒子の吸水速度の増進や各吸水性樹脂粒子の凝集回避を図ることが知られている。

【0007】 しかし、そのような表面近傍を再架橋した吸水性樹脂粒子は、通水性の向上は若干見られるが充分ではなく、さらに、通水性を向上させるために上記の表面近傍の架橋度をさらに高めると、吸水性樹脂粒子の膨潤が妨害されて吸水倍率の低下を招くという問題を生じている。

【0008】 そこで、本発明の目的は、かかる現状を鑑みなされたもので、優れた吸水倍率およびゲル強度を両立して得ることができ、さらに、通水性に優れた吸水性樹脂粒子の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の吸水性樹脂粒子

の製造方法は、以上の課題を解決するために、吸水性樹脂粒子を攪拌しながら、親水性有機溶媒および無機物ゾルを上記吸水性樹脂粒子に添加して混合物を得た後、上記混合物を乾燥することを特徴としている。

【0010】 上記の吸水性樹脂粒子としては、吸水性を有するものであれば特に限定されないが、例えばカルボキシレートに有する単量体単位を含有する吸水性樹脂が好適に使用できる。上記の吸水性樹脂を例示すれば、アクリル酸部分中和物重合体の架橋物、デンプン-アクリル酸（塩）グラフト共重合体の架橋物などを挙げることができる。なお、上記のカルボキシレートとは、カルボキシル基、およびカルボキシル基の塩を含有するものである。

【0011】 上記無機物ゾルとしては、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、リチウムシリケート（ $\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}$ ）等の無機物の微粒子（直径が1～500nm）を水中に分散させたコロイド溶液であるゾルを挙げることができる。また、二酸化ケイ素のゾルとしては、コロイダルシリカを挙げることができ、そのようなコロイド溶液はその固形分を10～40%（Wt/Wt）となるように水に分散されて調製される。

【0012】 このような無機物ゾルの使用量は、例えばゾルにおける固形分が20%に調製されている場合、吸水性樹脂粒子100重量部（以下、部という）に対して、固形分として0.02～4部、好ましくは0.1～2部である。0.02部未満では使用した効果が得られず、一方、4部を越えて用いても4部を用いた場合と変わらない。

【0013】 上記親水性有機溶媒としては、ブタンジオール（例えば、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール）、ペンタンジオール（例えば1,5-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール）、ヘキサジオール（例えば、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール）、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,3-ブタンジオール等の炭素数が4～6の二価アルコールを挙げることができる。

【0014】 さらに、上記親水性有機溶媒としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル化合物等を挙げることができる。

【0015】 上記親水性有機溶媒の使用量は、処理する吸水性樹脂粒子100部当たり、0.05～5部が好ましい。さらに好ましくは0.1～2部である。0.05部未満では無機物ゲルを吸水性樹脂粒子に均一に分散せしめることが

できず、一方、5部を越えると効果がないだけでなく、かえって得られた吸水性樹脂粒子の品質に悪影響を与える可能性があり、好ましくない。

【0016】次に、具体的な処理方法について述べると、ミキサーに処理しようとする吸水性樹脂粒子を投入し、攪拌しながら無機物ゾルと親水性有機溶媒の混合液を噴霧添加する方法を用いるのが簡単である。しかしながら、上記混合液を均一に添加できれば、特にその添加方法について特に限定されない。なお、無機物ゾルと親水性有機溶媒とを別々に添加することも可能であるが、先に親水性有機溶媒を添加すべきである。

【0017】上記混合液を添加した後、所定時間混合、あるいは直ちに加熱して無機物ゾルの水を吸収していた吸水性樹脂粒子から水を揮散させることにより、所定の吸水性を備え、かつ、吸水時におけるゲル強度が改善された吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【0018】また、吸水性樹脂粒子の表面の再架橋と無機物ゾルの処理とを同時に行うこともできる。この場合には、上述した混合液の他に架橋剤と溶媒、例えば水とが必要である。ただし、水を用いる場合は、無機物ゾルに含まれる水で代用することもできるし、無機物ゾルに含有される水分量では不足する場合、必要に応じて不足分を足せばよい。

【0019】上記の架橋剤としては、吸水性樹脂粒子中に存在するカルボキシレート、水酸基、スルホン基、アミノ基等と反応し得る2個以上の官能基を有する物が使用され、このような物であれば特に限定されないが、例えばジグリシジルエーテル化合物、多価金属塩、ハロエポキシ系化合物等が使用できる。中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが好適である。

【0020】上述したように吸水性樹脂粒子の表面の再架橋という二次処理と無機物ゾルの処理とを同時に行う場合、必要な水の量は、吸水性樹脂粒子100部当たり1~30部であり、このような場合、架橋剤の濃度を安定化させることが再架橋の再現性に肝要であるから、上記無機物ゾル中に含まれる水の量も上記の処理のための水分量に含めるべきである。

【0021】次に上記のような処理の方法について述べると、吸水性樹脂粒子をミキサーで攪拌しながら、無機物ゾル・親水性有機溶媒・架橋剤、または無機物ゾル・水・親水性有機溶媒・架橋剤からなる混合液を噴霧添加した後、添加混合物を乾燥する。この際の乾燥方法については特に限定されないが、上記のミキサー内で加熱乾燥してもよいし、別の加熱乾燥機に移して加熱乾燥してもよい。

【0022】このように吸収された水を揮散させると共にその表面が再架橋され、かつ、無機物ゾルにより処理された吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【0023】

【作用】上記の方法によれば、親水性有機溶媒を用いる

ことにより、吸水性樹脂粒子に無機物ゾルのみを混合した際に生じ易い局所ブロック、通称ダマの発生を軽減でき、無機物ゾルの吸水性樹脂粒子の表面への均質な分散が可能となる。

【0024】すなわち、吸水性樹脂粒子に無機物ゾルのみを混合すると、無機物ゾルの水分が瞬時に吸水性樹脂粒子に吸収され、均質に分散させるために溶液状である無機物ゾルの移動が阻害されるが、親水性有機溶媒を用いれば、無機物ゾルの水分の親水性有機溶媒への吸収の速度を抑制できるので、無機物ゾルの吸水性樹脂粒子の表面への均質な分散が可能となるのである。

【0025】また、上記の無機物ゾルを添加するとゲル強度の向上した吸水性樹脂粒子が得られる。そのような添加の際に生じている現象については定かではないが、無機物ゾル中の微粒子は非常に活性が高く、吸水性樹脂粒子の表面において何らかのゆるやかな架橋の生成やイオン効果の可能性が推察される。

【0026】

【実施例】本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法を説明するため、各実施例および各比較例を説明すれば、次の通りである。そこで、まず、得られた吸水性樹脂粒子の各物性である吸水量、ゲル強度、および通水性の測定方法について説明する。

〔10分間吸水量〕100ccのビーカーに0.9%食塩水約80ccを入れ、これに測定する吸水性樹脂粒子1.00gを精秤して投入する。10分経過後、400メッシュのナイロンネットで2分間水切りした後、ゲル化した吸水性樹脂粒子の重量を10分間吸水量(g/g)とする。

【0027】〔ゲル強度〕200ccのビーカーに0.9%食塩水96.7gを入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、上記の食塩水に3.3gの吸水性樹脂粒子を投入して、約30倍の均一なゲルを作成する。続いて、上記のビーカーを密閉して遮光下で、30℃のインキュベーター内に8時間置く。その後、上記のゲルについて、レオメーター(サン科学製)を用いて、円柱状の感圧軸(25mmφ)を下降速度60mm/minでゲル内に挿入し、ゲルの上面から12.5mmの深さに挿入された時の上記感圧軸にかかる荷重を、ゲル強度(g)とする。

【0028】〔通水性〕ステンレス製のバット内に10×10cmのバルブシート(商品名、キノクロス、目付け40g/m²)を5枚重ねて置いた後、無吸水性のポリプロピレン製不織布を上記の積層されたバルブシートの上に被うように載置する。次に、0.9%食塩水50gを上記バルブシートに均一に吸収させる。

【0029】続いて、測定する吸水性樹脂粒子1.00gを上記不織布の中央に集めて置く。その吸水性樹脂粒子が、上記の食塩水を吸水して山形、あるいは半球状に膨潤する様子や外観を10分間観察し、その後、直ちに膨潤した上記吸水性樹脂粒子を上記の不織布と共に重量を測定する。

【0030】このような通水性における外観の観察する際の基準は次の通りである。

○：吸水性樹脂を置いてから10分間に膨張したゲルのどの部分も外観上濡れている。

△：吸水性樹脂を置いてから10分間経過しても膨張したゲルの頂上付近に若干濡れていない部分が存在する。

×：吸水性樹脂を置いてから10分間経過しても膨張したゲルの表面のかなり部分が濡れないまま残っている。

【0031】次に、本発明における表面の再架橋等の二次処理された吸水性樹脂粒子としてアクアメイトAQ-200を用いた各実施例について説明する。

〔実施例1〕無機物ゾルとしてのコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス-20、日産化学製、固形分20%）12gと、親水性溶媒としてのジエチレングリコールモノエチルエーテル（Diethylene glycol monoethylether）2gとを混合して混合液を調整した。

【0032】その後、吸水性樹脂粒子としてのアクリル酸部分中和物重合体架橋物系樹脂（商品名：アクアメイトAQ-200、積水化成工業株式会社製、平均粒径42メッシュ）400gを、加熱・冷却用ジャケット付のミキサー（内容積2リットル）に投入して攪拌しながら、上記混合液の全量を上記吸水性樹脂粒子に噴霧添加して、均一に混合した混合物を得た。

【0033】添加終了後、上記混合物を30秒間攪拌し続け、次いで攪拌しながら蒸気圧2kg/cm²の加圧蒸気（約120℃）をジャケット内に通して上記ミキサーを3分間加熱して上記混合物を乾燥した。続いて、ジャケットに冷水を通して上記ミキサーを1分間冷却して改質された吸水性樹脂粒子を得た。

【0034】このようにして得られた改質された吸水性樹脂粒子の物性を調べるため、前記の10分間吸水量、ゲル強度、通水性の各試験を行い、それらの結果を表1に合わせて示した。

【0035】〔実施例2〕上記実施例1における親水性溶媒としてのジエチレングリコールモノエチルエーテルに代えて、1,3-ブタンジオールを用い、他は上記実施例1と同様にして改質された吸水性樹脂粒子を得、得られた吸水性樹脂粒子を、前記実施例1と同様に各試験を行い、その結果を表1に合わせて示した。

【0036】〔実施例3〕上記実施例1におけるコロイダルシリカに代えて、アルミナゾル（商品名：アルミナゾル520、日産化学製、固形分20%）を用い、他は上記実施例1と同様にして改質された吸水性樹脂粒子を得、その得られた吸水性樹脂粒子を、前記実施例1と同様に

各試験を行い、その結果を表1に合わせて示した。

【0037】〔実施例4〕上記実施例1におけるアクアメイトAQ-200に代えて、デンプン-アクリル酸グラフト重合体系の吸水性樹脂粒子（商品名：IM-5000G、三洋化成製、平均粒径42メッシュ）を用い、他は上記実施例1と同様にして改質された吸水性樹脂粒子を得、その得られた吸水性樹脂粒子を、前記実施例1と同様に各試験を行い、その結果を表1に合わせて示した。

【0038】〔実施例5〕上記実施例1におけるアクアメイトAQ-200に代えて、アクリル酸系吸水性樹脂粒子（商品名：SAB-954、ストックハウゼン製、平均粒径42メッシュ）を用い、他は上記実施例1と同様にして改質された吸水性樹脂粒子を得、その得られた吸水性樹脂粒子を、前記実施例1と同様に各試験を行い、その結果を表1に合わせて示した。

【0039】〔実施例6〕上記実施例1におけるコロイダルシリカに代えて、リチウムシリケートゾル（商品名：リチウムシリケート35、日産化学製、固形分20%）を用い、他は上記実施例1と同様にして改質された吸水性樹脂粒子を得、その得られた吸水性樹脂粒子を、前記実施例1と同様に各試験を行い、その結果を表1に合わせて示した。

【0040】次に、上記のような無機物ゾルによる処理の有効性を示すために、各比較例を説明する。

〔比較例1～3〕上記の実施例1、4および5に記載した未処理の各吸水性樹脂粒子を用いて、上記実施例1と同様に各試験を行い、それらの結果を表1に合わせて示した。

【0041】〔比較例4〕上記実施例1に記載したミキサーにアクアメイトAQ-200を400gを投入して攪拌しながら、微粒子状シリカ2.4gを添加して均一に混合した。

【0042】このようにして得られた微粒子状シリカが添加された吸水性樹脂粒子を、上記実施例1と同様に各試験を行い、それらの結果を表1に合わせて示した。

【0043】〔比較例5〕上記実施例1におけるジエチレングリコールモノエチルエーテルを省いて、他は上記実施例1と同様にして操作したが、3～10mmのダマが多く発生し、均一な吸水性樹脂粒子が得られなかった。したがって、上記のような各試験を行うことができず、品質評価が不可能であった。

【0044】

【表1】

各実施例1～6および各比較例1～5における配合組成、および得られた製造物の物性

テスト No.	樹脂名	改質材	親水性有機溶媒	10分吸水 (g/g)	ゲル強度 (g)	通水性	
						吸水量 (g)	外観
実施例 1	エカアマイト AQ-200B	コイダムシリカ	DEGEE	57	375	35.2	○
実施例 2	アカアマイト AQ-200B	コイダムシリカ	フタジオール	58	350	34.9	○
実施例 3	アカアマイト AQ-200B	アルミナシリ	DEGEE	56	390	33.9	○
実施例 4	IM-5000G	コイダムシリカ	DEGEE	53	410	29.2	○
実施例 5	SAB-954	コイダムシリカ	DEGEE	48	160	25.2	○
実施例 6	アカアマイト AQ-200B	リチウムシリケート	DEGEE	59	342	36.1	○
比較例 1	アカアマイト AQ-200B	—	—	52	295	31.0	△
比較例 2	IM-5000G	—	—	45	340	23.0	×
比較例 3	SAB-954	—	—	41	90	17.5	×
比較例 4	アカアマイト AQ-200B	フタジオールシリカ	—	51	310	31.1	△
比較例 5	アカアマイト AQ-200B	コイダムシリカ	—	—	—	—	—

上記表中における DEGEE は、ジエチレングリコールモノエチルエーテルを示し、
枠内の横線は未配合または測定不能を示す。

【0045】このように上記の各実施例および各比較例の結果から明らかなように、無機物ゾルの処理により吸水量、ゲル強度、および通水量が顕著に向上していることが分かる。また、このような無機物ゾルの処理の際には、親水性有機溶媒の添加が不可欠であることが分かる。

【0046】ところで、通常、衛生用品等に使用される吸水性樹脂粒子は、吸水性を備える重合体架橋物を粉砕して吸水性の一次処理品を得た後、さらに、上記一次処理品の表面を再架橋して得られるゲル強度等の改善された二次処理品である。

【0047】そこで、次に、上記の二次処理と無機物ゾルとの同時処理の例について説明する。

【実施例7】まず、吸水性樹脂粒子の一次処理品の製造例を示すと、80%アクリル酸水溶液52.5部、48.6%水酸化ナトリウム水溶液33.6部、脱イオン水19.6部を混合し、アクリル酸部分中和液を調製した。

【0048】その後、上記の中和液1057gに1%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液4.4gを添加した後、窒素ガスにて溶存酸素をN₂に置換してN₂置換中和液を調製した。一方、3%過硫酸カリウム水溶液13.3gに、ピロ亜硫酸カリウム 1.8g、およびグリオキザール

(40%水溶液、日本合成化学社製) 1.2gを加えて、さらに水で100gに希釈した混合溶液を調製した。

【0049】次に、その混合溶液 6.7gを前記のN₂置換中和液に添加して重合反応液を調製し、その重合反応液を、縦48cm、横37cmのパット(内面テフロンコーティング)に注入し、温度63℃で20分間加熱して重合してシート状のゲルを得た。得られたゲルをシートペレタイザーでペレット状にした。

【0050】このペレット状のゲルを、棚段式通気乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥し、冷却してから、その乾燥品をロール粉碎機で粉碎して16~150メッシュの粒度の吸水性樹脂粒子の一次処理品を得た。

【0051】次に、上記の一次処理品を用いて、表面の再架橋と無機物ゾルの同時処理の例について説明すると、まず、脱イオン水18.4gとコロイダルシリカ(商品名:スノーテックス-20、日産化学製、固形分20%)12gと親水性溶媒としてのジエチレングリコールモノエチルエーテル(市販品)2g、架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル(市販品)0.6gを混合して混合液を調製した。

【0052】続いて、前記の一次処理品400gを前記実施例1に述べたミキサーに投入し攪拌しながら、上記の混合液を上記一次処理品に噴霧して全量添加して混合物を得た。次いで、上記混合物を攪拌しながら上記ミキサーのジャケットに加圧蒸気(2kg/cm²、約120℃)を8分間通して、上記混合物を反応させながら加熱乾燥した後、冷却して、表面が再架橋され無機物ゾルにより処理された吸水性樹脂粒子の二次処理品が得られた。

【0053】このようにして得た二次処理品の物性を調べるため、前記実施例1に示した各試験を行い、それらの結果を表2に合わせて示した。

【0054】〔実施例8~9〕表2に示すようにコロイダルシリカの使用量を、それぞれ代えて二次処理品をそれぞれ調製した。このとき、再架橋の反応や、無機物ゾルの添加に際しては、水の総量を合わせることが肝要である。つまり、親水性有機溶媒や架橋剤の濃度が重要であり、コロイダルシリカに含有される水分量も、上記の濃度に大きく影響するからである。したがって、本実施例8~9では、水の総量を28gとなるように添加する水分量を調整した。

【0055】このようにして得られた各二次処理品の物性をそれぞれ調べるため、前記実施例1に示した各試験を行い、それらの結果を表2に合わせて示した。

【0056】〔比較例6〕上記の各実施例7~9におけるコロイダルシリカを省いて、添加する水の量を28gとした他は同様に一次処理品を処理して調製した。このようにして得られた二次処理品の物性を調べるため、前記実施例1に示した各試験を行い、それらの結果を表2に合わせて示した。

【0057】

【表2】

各実施例7~9および比較例6における配合組成比、および得られた製造物の物性

テストNo.	改質材 (コロイダルシリカ)	水	親水性 有機溶媒 (DEGEE)	架橋剤 (EGGE)	10分吸水 (g/g)	ゲル強度 (g)	通水性	
							吸水量(g)	外観
実施例7	3.0	4.6	0.5	0.15	55	529	29.8	○
実施例8	1.0	6.2	0.5	0.15	53	461	30.5	○
実施例9	5.0	3.0	0.5	0.15	56	497	31.3	○
比較例6	—	7.0	0.5	0.15	48	327	23.9	△

上記の表2における改質材は、コロイダルシリカであり、架橋剤は、EGGEであり、親水性有機溶媒は、DEGEEであり、比較例6は、EGGEを省いたものである。また、表2の吸水量は、100重量部に対する重量部で示し、ゲル強度は、100重量部に対する重量部で示す。

【0058】このように各実施例7~9および比較例6の結果から明らかなように、無機物ゾルの処理により、得られた二次処理品は、吸水量、ゲル強度、および通水性の向上が見られた。

【0059】このように上記各実施例の方法では、親水性溶媒を用いることにより、無機物ゾルを添加した際のダマ等の発生を防止できて、無機物ゾルを添加することができ、吸水性樹脂粒子に必要な特性である吸水量、ゲ

11

ル強度、および通水性の向上した改質された吸水性樹脂粒子を得ることができる。

【0060】また、このような方法は、通常、表面の再架橋といった二次処理が施す際に同時に処理できるから、無機物ゾルの添加工程に際して、特に、大幅な手間や製造時間がかかることはない。

【0061】このようにして得られた吸水性樹脂粒子は、吸水量、ゲル強度、および通水性に優れるから、衛生用品等に好適に使用できる。

【0062】

12

【発明の効果】本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法は、以上のように、吸水性樹脂粒子を攪拌しながら、無機物ゲルおよび親水性有機溶媒を上記吸水性樹脂粒子に添加した後、加熱乾燥する方法である。

【0063】それゆえ、上記方法は、親水性溶媒を用いることにより無機物ゾルを均一に添加できて、吸水性、および吸水時のゲル強度が改善され、その上、通水性も向上した吸水性樹脂粒子を得ることができるから、衛生用品等に好適に使用できる吸水性樹脂粒子を得ることができるという効果を奏する。

10

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 K 3/20

7242-4 J

// C 0 8 L 33:02

Part translation
from

JP-A No. H6-16822

[Claim 1] A process for producing a water-absorbable resin particle which comprises adding a hydrophilic organic solvent and an inorganic substance sol to the water-absorbable resin particle while stirring the water-absorbable resin particle to obtain a mixture, and thereafter drying the mixture.

[0001]

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to a process for producing water-absorbable resin particles which can be suitably used in sanitary goods such as diapers, napkins and the like.

[0002]

[Prior Art]

Water-absorbable resin particles can absorb water in an amount several tens to several hundreds-fold of their own weight. Therefore, using the properties, i.e., great water absorption capacity thereof, their applications have been increasing recent years. Field in which such water-absorbable resin particles are most often used is the field of sanitary goods such as diapers, napkins and the like.

[0003]

Properties required for the aforementioned sanitary goods are conventionally: having a smooth and dry surface after absorption of the body fluid; and enabling to prevent the absorbed body fluid from oozing out or leaking when a pressure, for example, body weight, is applied thereto.

[0004]

To this end, great water absorption capacity accompanied by potent gel strength upon absorption of water are required for the water-absorbable resin particle used in the sanitary goods. Further, in order to secure a great water absorption capacity, diffusion of the body fluid among each water-absorbable resin particle, in other words, water permeation into the water-absorbable resin particle layer, as fast as possible has been needed because it is desired that the water-absorbable resin particles in number as many as possible contribute to the absorption of the body fluid.

[0009]

[Means for Solving the Problems] In order to solve the foregoing problems, the process for producing the water absorbing resin particle of the present invention is characterized in that a hydrophilic organic solvent and an inorganic substance sol are added to water absorbing resin particles while stirring the water absorbing resin particles to obtain a mixture, and thereafter, the mixture is dried.

[0010] The water absorbing resin particle is not particularly limited as long as it has a water absorbing property, but a water absorbing resin including monomer units having, for example, carboxylate can be suitably used. Illustrative examples of the water absorbing resin include crosslinked products of a partially neutralized polymer of acrylic acid, crosslinked products of a starch-acrylic acid (acrylate) graft copolymer, and the like. The carboxylate described above may involve carboxyl groups, and salts of a carboxyl group.

[0026]

[Examples]

In order to explain the process for producing the water-absorbable resin particle of the present invention, each Example and each Comparative Example will be explained below. Hence, method of measuring each physical property of the resultant water-absorbable resin particle, i.e., amount of water absorption, gel strength, and the water permeability will be first explained.

[Amount of Water Absorption in 10 min]

In a 100-cc beaker is charged about 80 cc of a 0.9% saline solution, and thereto is charged 1.00 g of the precisely weighed water-absorbable resin particle as a sample for the measurement. After a lapse of 10 min, the sample is subjected to dewatering with a 400-mesh nylon net for 2 min, and thereafter, the weight of the gelled water-absorbable resin particle is determined as the amount of water absorption in 10 min (g/g).

[0027]

[Gel Strength]

In a 200-cc beaker is charged 96.7 g of a 0.9% saline solution. To the saline solution is added 3.3 g of the water-absorbable resin particle while stirring with a magnetic stirrer to form a uniform gel in an amount of about 30-fold. Subsequently, the aforementioned beaker is sealed, and left to stand in an incubator at 30°C under light shielding for 8 hrs. Thereafter, for the gel, a cylindrical pressure sensitive axis (25 mmφ) is inserted into the gel at a descending velocity of 60 mm/min using a rheometer (manufactured by Sun Scientific Co., Ltd.), and the load

applied to the pressure sensitive axis when it is inserted to the depth of 12.5 mm from the upper face of the gel is determined as gel strength (g).

[0028]

[Water Permeability]

After placing five pulp sheets of 10 x 10 cm (trade name, KINOCLOTH, weight per unit area: 40 g/m²) overlaid in a tray made of stainless, polypropylene nonwoven fabric having no water absorbing property is placed to cover the pulp sheets laid over. Next, 50 g of a 0.9% saline solution is allowed to be uniformly absorbed to the pulp sheets.

[0029]

Subsequently, 1.00 g of the water-absorbable resin particle that is a sample for the measurement is collectively placed at the center of the nonwoven fabric. Aspect and appearance of swelling of the water-absorbable resin particle through absorbing the saline solution to give a chevron, or hemispherical shape are observed for 10 min. Immediately thereafter, weight of the swollen water-absorbable resin particle is measured together with the nonwoven fabric.

[0030]

Standards in observing the appearance for determination of the water permeability are as follows.

○: Any part of the gel swollen in 10 min after placing the water-absorbable resin is apparently wet.

△: There exists a part without getting wet around the top portion of the swollen gel even 10 min after placing the water-absorbable resin.

*: There remains a part without getting wet at almost part of the swollen gel surface even 10 min after placing the water-absorbable resin.

[0031]

Next, each Example in which Aquamate AQ-200 was used as the water-absorbable resin particle subjected to the secondary treatment such as recrosslinking of the surface according to the present invention will be explained.

[Example 1]

A mixed liquid was prepared by mixing 12 g of colloidal silica (trade name: Snowtex-20, manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd., solid content: 20%) as an inorganic substance sol, and 2 g of diethylene glycol monoethyl ether as a hydrophilic solvent.

[0032]

Thereafter, 400 g of an partially neutralized acrylic acid polymer cross-linked resin (trade name: Aquamate AQ-200, manufactured by Sekisui Plastics Co., Ltd., average particle grade: 42 mesh) as a water-absorbable resin particle was charged in a mixer equipped with a jacket for heating and cooling (internal volume: 2 liter), and the entire amount of the mixture was added by spraying to the water-absorbable resin particle while stirring, to thereby obtain a homogenously blended mixture.

[0033]

After the addition, the mixture was kept stirring for 30 sec, and the mixture was then dried by heating the mixer by allowing steam under pressure (about 120°C) to pass through the jacket at a vapor pressure of 2 kg/cm² for 3 min while

stirring. Subsequently, chilled water was passed through the jacket to cool the mixer for 1 min. Accordingly, a modified water-absorbable resin particle was obtained.

[0034]

In order to determine the physical properties of thus resulting modified water-absorbable resin particle, each test of the aforementioned amount of water absorption in 10 min, gel strength, and water permeability was carried out, and the results are shown in Table 1 all together.

[0035]

[Example 2]

A modified water-absorbable resin particle was obtained in a similar manner to Example 1 except that 1,3-butanediol was used in place of diethylene glycol monoethyl ether as the hydrophilic solvent in the aforementioned Example 1. Each test of thus resulting water-absorbable resin particle was carried out similarly to Example 1, and the results are shown in Table 1 all together.

[0047]

Hence, examples of simultaneous treatment of the inorganic substance sol and the aforementioned secondary treatment will be explained.

[Example 7]

First, referring to Production Example of the primary treatment product of the water-absorbable resin particle, 52.5 parts of a 80% aqueous acrylic acid solution, 33.6 parts of a 48.6% aqueous sodium hydroxide solution and 19.6 parts of deionized water were mixed to prepare a liquid of partially

neutralized acrylic acid.

[0048]

Thereafter, to 1057 g of the aforementioned neutralized liquid was added 4.4 g of a 1% aqueous N,N'-methylenebisacrylamide solution. Then, dissolved oxygen was replaced with N₂ using a nitrogen gas to prepare a N₂-replaced neutralized liquid. On the other hand, to 13.3 g of a 3% aqueous potassium persulfate solution were added 1.8 g of potassium pyrosulfite and 1.2 g of glyoxal (40% aqueous solution, manufactured by Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), and a mixed solution was prepared by further diluting with water to yield 100 g.

[0049]

Next, 6.7 g of the mixed solution was added to the aforementioned N₂-replaced neutralized liquid to prepare a polymerization reaction mixture. The polymerization reaction mixture was poured into a tray of 48 cm in length and 37 cm in width (inner face: coated with Teflon(R)), and polymerization was permitted by heating at a temperature of 63°C for 20 min to give a gel in a sheet form. Thus resulting gel was formed into a pellet using a sheet pelletizing machine.

[0050]

This gel in the pellet form was dried at 120°C for 1 hour using a compartment ventilated dryer. After cooling, the dried product was pulverized with a crushing roller to obtain a primary treatment product of the water-absorbable resin particle having a particle grade of 16 to 150 mesh.

[0051]

Next, examples of simultaneous treatment of the inorganic substance sol and recrosslinking of the surface using the primary treatment product will be explained. First, 18.4 g of deionized water, 12 g of colloidal silica (trade name: Snowtex-20, manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd., solid content: 20%), 2 g of diethylene glycol monoethyl ether (commercially available product) as the hydrophilic solvent, and 0.6 g of ethylene glycol diglycidyl ether (commercially available product) as the cross-linker were blended to prepare a mixture.

[0052]

Subsequently, 400 g of the primary treatment product described above was placed into the mixer described in the above Example 1. The entire amount of the mixture was added by spraying to the primary treatment product while stirring, to thereby obtain a mixture. Then, steam under pressure (2 kg/cm², about 120°C) was allowed to pass through the jacket of the mixer for 8 min while stirring the mixture. After subjecting the mixture to drying by heating while allowing for the reaction, the mixture was cooled to obtain a secondary treatment product of the water-absorbable resin particle the surface of which was recrosslinked and treated with the inorganic substance sol.

[0053]

In order to determine the physical properties of thus resulting secondary treatment product, each test as presented in Examples 1 was carried out, and the results are shown in Table 2 all together.

[0054]

[Examples 8 to 9]

As shown in Table 2, using amount of the colloidal silica was varied to prepare the secondary treatment products, respectively. In this process, it is essential to adjust total amount of water in the recrosslinking reaction, and upon addition of the inorganic substance sol. More specifically, contents of the hydrophilic organic solvent and the cross-linker are significant, because moisture content included in the colloidal silica may greatly affect the contents. Therefore, in Examples 8 to 9, moisture content was adjusted so that the total amount of water became 28 g.

[0055]

In order to determine the physical properties of thus resulting secondary treatment products, respectively, each test as presented in Examples 1 was carried out, and the results are shown in Table 2 all together.

[Table 1]

Compounded Composition in Examples 1 to 6 and Comparative Examples 1 to 5, and Physical Properties of Thus Resulting Product

Test No.	Resin name	Modifier	Hydrophilic organic solvent	Water absorption in 10 min (g/g)	Gel strength (g)	Water permeability	
						Amount of water absorption (g)	Appearance
ample 1	Aquamate AQ-200B	colloidal silica	DEGEE	57	375	35.2	o
ample 2	Aquamate AQ-200B	colloidal silica	butanediol	58	350	34.9	o
ample 3	Aquamate AQ-200B	alumina sol	DEGEE	56	390	33.9	o
ample 4	IM-5000G	colloidal silica	DEGEE	53	410	29.2	o
ample 5	SAB-954	colloidal silica	DEGEE	48	160	25.2	o
ample 6	Aquamate AQ-200B	lithium silicate	DEGEE	59	342	36.1	o
mparative ample 1	Aquamate AQ-200B	-	-	52	295	31.0	Δ
mparative ample 2	IM-5000G	-	-	45	340	23.0	x
mparative ample 3	SAB-954	-	-	41	90	17.5	x
mparative ample 4	Aquamate AQ-200B	finesil silica	-	51	310	31.1	Δ
mparative ample 5	Aquamate AQ-200B	colloidal silica	-	-	-	-	-

DEGEE in above Table represents diethylene glycol monoethyl ether, and "--" in the column represents "not compounded" or "could not be determined".

[Table 2]

Compounded Composition Ratio in Examples 7 to 9 and Comparative Example 6, and Physical Properties of Thus Resulting Product

Test No.	Modifier (colloidal silica)	Water	Hydrophilic organic solvent (DEGEE)	Cross- linker (EGGE)	Water absorption in 10 min (g/g)	Gel strength (g)	Water permeability	
							Amount of water absorption (g)	Appear ce
Example 7	3.0	4.6	0.5	0.15	55	529	29.8	o
Example 8	1.0	6.2	0.5	0.15	53	461	30.5	o
Example 9	5.0	3.0	0.5	0.15	56	497	31.3	o
Comparative Example 6	-	7.0	0.5	0.15	48	327	23.9	Δ

DEGEE in above Table 2 as a hydrophilic organic solvent is diethylene glycol monoethyl ether, and EGGE as a cross-linker is ethylene glycol diglycidyl ether.

In above Table 2, each compounding amount is represented by parts by weight based on 100 parts by weight of the water-absorbable resin particle, and "-" in the column represents "not compounded".